

Korean Patent Abstracts

(11) Publication Number: 1999-0075903
(43) Date of publication of application: 15.10.1999

(21) Application number: 10-1998-10415

(22) Date of filing: 26.03.1998

(71) Applicant: Gi-Won LEE
108-10 Il-dong, Ansan-si, Gyeonggi-do, Korea

(72) Inventor: Gi-Won LEE
108-10 Il-dong, Ansan-si, Gyeonggi-do, Korea

(51) Int. Cl. H01J 9/38

(54) ELECTRONIC DISPLAY DEVICE AND CLEANING AND ETCHING COMPOSITION FOR SUBSTRATE

(57) Abstract:

PURPOSE: An electronic display device and a cleaning and etching composition are provided to achieve uniform reproducibility and improved surface roughness by using a composition with fluoride salt and persulfate.

CONSTITUTION: An etching composition comprises fluoride salt 0.1 to 50 weight percent selected from a group consisting of acid ammonium fluoride(NH₄HF₂), ammonium fluoride(NH₄F), sodium(natrium) fluoride(NaF), acid potassium(kalium) fluoride(KHF₂), acid sodium(natrium) fluoride(NaHF₂), barium fluoride(BaF₂), kalium fluoride(KF), and ammonium fluoroborate(NH₄BF₄); persulfate 0.1 to 50 weight percent selected from a group consisting of sodium persulfate(Na₂S₂O₈), ammonium persulfate((NH₄)₂S₂O₈), and kalium persulfate(K₂S₂O₈); and purified water 0 to 99.28 weight percent.

COPYRIGHT KIPO 2004

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01J 9/38	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특1999-0075903 1999년 10월 15일
(21) 출원번호 10-1998-0010415		
(22) 출원일자 1998년 03월 26일		
(71) 출원인 이기원 대한민국 425-010 경기도 안산시 일동 108-10		
(72) 발명자 이기원 대한민국 425-150 경기도 안산시 일동 108-10		
(77) 심사청구 없음		
(54) 출원명 전자 표시 장치 및 기판용 세정 및 식각 조성물		

요약

본 발명은 각종 전자 표시 장치 및 기판의 제조 및 가공시 발생하는 오염물을 기판은 보호하면서 효과적으로 제거하는 세정 및 식각 조성물을 제공한다.

불화물염 및 과황산염을 필수 성분으로 사용한 본 발명의 조성물을 사용하는 경우, 기판의 세정에 있어 균일한 재현성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 식각할 부분만을 선택적으로 제거가능하므로 표면 조도를 개선시킨다.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 전자 표시 장치와 기판등의 세정 및 식각 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 불화물염 및 과황산염을 사용하여 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판등의 제조 및 가공시 SiO_2 상의 오염물질을 세정하거나 식각함으로써 오염물만을 효과적으로 제거하는 조성물에 관한 것이다.

각종 전자 표시 장치나 기판등의 제조 및 가공시에는 세정 및 식각 공정을 필요로 한다. 예를 들어 전자 표시 장치중 음극선관(CRT)의 제조 공정은 벌브를 10~18%의 불화수소산 세정을 거친 다음 패널 내면의 특연 도포, 형광체 도포, 렉커 도포, 알미늄 증착, 편넬의 내장 특연 도포, 패널과 편넬의 접합, 편넬의 외장 특연 도포, 넥크 워싱, 봉입 및 배기를 거친 다음 패널 외부 코팅을 거치게 된다. 상기 외부 코팅 물질은 In_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 로 이루어져 있으며, 이 코팅막의 형성전에 1~2% 불화수소산 혹은 플루오로화수소암모늄으로 오염물을 제거하게 된다. 불량 코팅막은 소성전에는 10~30% 플루오로화수소암모늄 용액으로, 소성후에는 CeO_2 로 연마하는 공정을 필요로 하게 된다.

또한 전자 표시 장치중 일종인 LCD역시 세정 공정과 리소그래피 공정중에 식각 공정이 포함되는데, 대형 기판 전면에 걸쳐 식각의 균일성을 확보하는 것이 매우 중요하며 이는 고도의 정밀성이 요구되는 공정이다.

LCD의 세정 및 식각해야 할 박막의 종류에 따른 식각액의 처방예를 열거해 보면,

세정 처방(SiO_2)	1. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (6:1), 120°C 2. 50% HF: H_2O (1:100~1000) 3. $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1:1:7) SC-1 4. $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1:1:6) SC-2 5. 순수 세정
식각 처방(SiO_2)	1. 40% NH_4F : 50% HF (7:1) BOE 2. 40% NH_4F : 50% HF (7:1) + H_2O_2
식각 처방(SiN_x)	$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ (65:1) 혹은 40% NH_4F : 50% HF (20:1)

상기 세정 및 식각의 조성물에 요구되는 조건으로는 세정 및 식각율의 조절, 상하부막간의 선택성 조절, 식각 모양 조절, 다층막에서의 식각 조절, 조성액의 안정 및 균일성과 재현성을 들 수 있다.

웨이퍼 제조시, 웨이퍼를 처리하기 위한 주변 장치로서 석영 설비를 필요로 하며, 그 제조 공정은 다음과 같다: 원료-세정(11~16.5% 불산용액, 2~3분)-왁싱-절단 및 기계 가공-탈왁싱-초음파 세정-세정(15% 불산 용액, 5분)-Bench 조립-세정(11~16.5% 불산 용액, 5분)-건조-열처리(1200°C)-세정(11~16.5% 불산 용액, 5분)-건조.

상기 공정을 거치면서 각종 오염물 및 열처리 공정등에서 발생하는 산화막을 제거하는데 이 경우 고농도의 불산이 사용된다. 이때 소재의 평탄도, 손상 및 균열의 문제가 발생한다. 나아가 이렇게 제조된 석영 기구는 웨이퍼 제조 공정중의 열처리 공정 및 각종 증착막 공정에 사용하게 되는데, 이역시 부착되는 오염물을 제거하는데 불산 용액(2~25%)이 사용된다.

하기에 반도체 웨이퍼의 제조 및 조립 공정을 나타내었다.

I. 반도체 기판 제조 공정

1. 단결정 실리콘
2. 실리콘 절단
3. 표면 래핑(약 60μm 기계연마)
4. 화학 식각(약 30μm 식각)
5. 표면 연마(원하는 표면 조도를 얻기 위하여 3차에 걸쳐 약 10μm 식각함)
6. 세정

II. 반도체 기판 조립 공정

7. 초기 세정
8. 산화공정: 산화전 기판 표면에 Si
9. 확산: 확산전 기판 표면은 Si/SiO₂/Si₃N₄ 가 공존
10. 이온 주입: 이온 주입전 기판 표면은 SiO₂/Si₃N₄ 가 공존
11. 에피택시 성장: 에피택시 성장전 기판 표면은 Si
12. 절연막, 전도성막 형성(CVD:chemical vapor deposition): 폴리Si/SiO₂ 공존
13. 전극 형성(PVD): 전극 형성전 기판 표면은 Si/SiO₂ 가 공존

* 8~13항에는 사진 식각(Lithography) 공정이 수반된다.

이와 같이 각 공정을 거치면서 실리콘 기판은 공정에 따라 실리콘 및 산화실리콘의 화학 식각이 이루어질 뿐만 아니라 기판표면에 따라서는 SiO₂상에 형성된 이온성 오염과 비이온성 오염 및 기타 미립자에 의한 오염을 제거할 필요가 있다.

상기 반도체의 제조 및 조립 공정중에서 세정 및 식각을 필요로 하는 공정에 대해서 보다 구체적으로 살펴보면, 산화 공정(8)에서는 산화막 제조 공정에서 산화막을 성장시키기 전에 용매나 황산, 또는 과산화수소등으로 예비세척하는 과정중에 생성된 100-200Å 정도의 얇은 산화막을 불산(HF:H₂O=10:1)으로 제거하는 단계를 거치고, 확산 공정에서는 확산전에 웨이퍼 표면에서 불순물을 제거하기 위한 세척 공정에 황산과 과산화수소 혼합액이나 수산화암모늄과 과산화수소 혼합액을 가열한 뒤 10-20분 정도 침지시켜 세척하여 유기 오염물 및 이온성 오염물을 제거하며, 이 경우 노출된 실리콘 표면에 불필요한 산화막이 생성되게 되므로, 이를 제거하기 위하여 묽은 불화수소 용액에 웨이퍼를 침지·세척하는 단계를 거치게 되며,

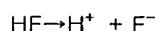
사진 식각 공정에서도 식각에 의해 확산 혹은 이온주입할 부분과 보호될 부분을 정의하기 위하여 식각액을 사용하게 되며, 여기서 말하는 식각이란 일반적으로 감광막 현상 공정이 끝난 다음 감광막밑에 성장 혹은 증착시킨 박막들을 공정 목적에 따라 선택적으로 제거하는 공정으로서, 감광막에 의해 덮여져 있는 부분은 식각 작업중 보호를 받아 잔류하게 되며, 노출된 박막은 식각되어 없어지게 된다.

또한 식각은 습식 식각(wet etch 혹은 chemical etch) 과 건식 식각(dry etch 혹은 plasma etch)로 나눌 수 있으며 감광막 제거 공정도 포함된다.

이중 습식 식각은 식각하고자 하는 박막과 화학적으로 반응하여 용해시킬 수 있는 화학 용액을 사용하여 식각하는 방법을 말하는 것으로, 박막 종류의 특성에 따라 사용하게 되는 화학 용액이나 조성비가 다르게 된다.

일반적인 산화막의 습식 식각 원리는 다음과 같다.

산화막은 크게는 성장 산화막과 증착 산화막으로 나눌 수 있으며, 어느 종류의 산화막이든지 산화막이 불산에 용해되는 성질을 이용하는 것으로 고온에서 성장시킨 산화막의 경우에는 하기식과 같은 반응을 거친다.



이와 같이 해리된 불소 이온이 산화막과 반응하여 식각 작용을 하는데 이 반응은 하기식과 같다:



상기 두 식에서 알 수 있듯이, 식각이 계속 진행됨에 따라 불소 이온이 소모되며, 용액 자체가 물에 의해 희석되면서 용액내의 수소 이온 농도는 감소하게 된다. 그 결과 산화막의 식각 속도는 공정을 반복할 때마다 변하게 된다. 이는 공정상 매우 불안정한 상태로 재현성있는 균일한 결과를 얻고자 하는 공정 목적에서 벗어나게 된다.

상기 수소 이온 농도나 식각 속도의 변화를 제거하여 일률적인 결과를 얻기 위하여 새로운 용액이 첨가되는데 불화암모늄(NH_4F)를 첨가함으로써 안정화시킬 수 있다.

상기 불화암모늄은 하기식과 같이 암모늄 이온과 불소 이온으로 해리되며, 이때 불소 이온이 식각 반응에 참여하게 되는 것이다.

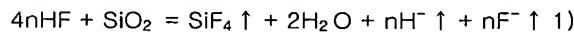


다시 말해서, 식각 반응에 소모되어 없어지는 불소 이온을 충당하는 역할을 하여, 용액내의 수소이온농도를 일정하게 함으로써 식각 속도를 균일하게 유지할 수 있도록 한다. 반면에 암모늄 이온은 식각 반응에 미치는 영향이 없으므로 공정 목적을 만족시키게 된다.

그러나 습식 식각에서는 등방형 식각이 이루어지게 되는데 그 이유는 화학 반응이 수직으로 일어날 뿐만 아니라 수평으로도 반응하기 때문이다. 결과적으로 강광막에 의해 보호되어야 할 박막의 끝부분이 원형으로 식각되어 없어지는 언더컷(undercut) 현상이 항상 일어난다. 이는 습식 식각의 가장 큰 단점으로 회로의 선폭이 좁은 집적회로로 소자 제조 공정에 이용하기 어렵다는 제약을 받는다.

또한 단결정 실리콘이나 금속층의 경우에는 산화제를 사용하여 이를 박막을 산화시킨 후 산화된 박막을 식각하게 되는데 두 박막 모두 질산을 산화제로 사용한다. 단결정 실리콘의 산화되면 산화막으로 변하게 되며, 이를 불산으로 식각하게 된다.

산화 실리콘의 처리시 불산을 기준으로 한 수용액, 즉 불산완충용액(BHF)이 사용되며 그 반응식은 다음과 같다.



또한, 예를 들어 Fe , Cu , Au 등의 중금속이나 Al 과 같이 이온화하기 어려운 금속은 HPM($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$), SPM($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$), 왕수($\text{HCl}+\text{HNO}_3$)의 산성 산화제를 가열하여 제거하게 되므로 웨이퍼상에 자연 산화막이 생성되며, 이를 해결하기 위해 DHF($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$)로 세정하며, 나아가 보다 이온화 경향이 작은 Cu 등의 금속이 웨이퍼 표면에서 삭출되는 문제점을 해결하기 위하여 DHF에 H_2O_2 를 첨가한 세정액이 개발되었다.

그러나 시간이 지나면서 과산화수소수는 빠르게 물과 발생기 산소로 분해되어 과산화수소가 고갈되며, 조성중의 불산역시 쉽게 비산하여, 조성액의 화학적 조성 변화가 생겨 이 때문에 세정 및 식각액의 균일성을 유지하기가 어렵다.

또한 상기 반응식 (1)에서 생성된 불화실리콘(SiF_4)는 물과 반응하여 콜로이드상의 산화 실리콘(SiO_2)를 생성하고 활성화된 웨이퍼에 재부착하기 쉽다. 산화 실리콘의 미립자가 웨이퍼 표면에 잔류하면 얼룩 현상으로 인한 더러움이나 얼룩과 같은 오염을 형성할 수 있다.

나아가 웨이퍼에 요구되는 특성으로 식각율은 중요한 조작 변수이지만, 고집적화를 위해서는 세정 및 식각후의 표면 요철에 있어서 균일한 미세 요철로써 평탄화가 요구된다.

또한 시간이 경과하여 콜로이드상의 산화규소 및 규불화수소산이 처리액중에 다량 축적되게 되면 폐기하여야 하므로 다량의 폐수가 발생한다. 따라서 액의 수명을 연장하고 폐수를 처리하는 문제도 해결해야 할 과제중 하나이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 조립시 SiO_2 표면을 세정 및 식각할 때, 기판상의 손상을 최소화하면서 높은 평탄도, 광택도를 갖는 세정 및 식각용 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 의하면, 기판상의 SiO_2 표면을 세정 및 식각함에 있어서,

a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.1~50중량%,

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 과황산염 0.1~50중량% 및

임의 성분으로서 계면활성제, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로부터 1종 이상을 첨가할 수 있는,

전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판용 세정 및 식각 조성물이 제공된다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명에서의 불화물염은 SiO_2 를 식각하는 역할을 하는 것으로, 단결정 실리콘 및 반도체 웨이퍼의 조립 공정에서는 SiO_2 상의 표면을 식각하기 위하여 불화물염을 사용하며, 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 가공 공정에서는 SiO_2 의 표면을 불화물염을 사용하여 식각한다.

그 반응식은 다음과 같다.



상기 불화물염은 산화실리콘을 용해하여 규불화물을 생성하면서 식각 반응을 진행시키게 된다. 불화물염 자체만으로는 불산에 비하여 식각율은 떨어지거나, 본 발명의 세정 및 식각은 식각율에 주안점이 있는 것이 아니라, 제거하려는 박막의 처리후의 평탄도를 얻고자 하는 것이므로 크게 문제시되지는 않는다.

또한 폐수 처리에 있어서, 자연산 형태(예를 들면, HF 불산)의 F^- 이온보다 불화물염 형태(예를 들어, NH_4HF_2)의 F^- 이온이 흥집 제거가 용이함은 알려진 사실이며, 본 발명의 조성물의 F^- 함량은 기존 자연산의 HF 사용 농도보다 대체로 F^- 이온량이 적으며 따라서 F^-

이온 폐수 처리 비

용이 절감되게 되는 것이다.

구체적으로 사용 가능한 불화물염으로는 산성불화암모늄(NH_4HF_2), 불화암모늄(NH_4F), 불화나트륨(NaF), 산성불화칼륨(KHF_2), 산성불화나트륨(NaHF_2), 불화바륨(BaF_2), 불화칼륨(KF) 및 봉불화암모늄(NH_4BF_4)로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.

또한 과황산염은 수용액상에서 서서히 분해하며 온도가 높을수록 빨리 분해하고 과산화수소를 미량씩 거의 일정하게 방출하게 되므로 산화력을 증진시키는 작용을 하며, 일정량씩 발생시키면 처리하고자 하는 규불화수소산 및 콜로이드상의 SiO_2 가 계속적으로 피처리물에 부착되는 것을 배제할 수 있다.

상기 과황산염은 과황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 및 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택된다.

본 발명의 제1견지에 의한 상기 불화물염과 과황산염으로 이루어진 조성물에 임의로 계면활성제 및 억제제를 첨가하여 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 조립시 SiO_2 의 표면을 세정 및 미세식각하게 된다.

여기서 억제제는 제거하여야 할 막의 종류에 따라서 금속위의 박막을 제거한다고 할 때 금속은 침해하지 않아야 하는 경우에 사용되는 것이다. 상기 억제제로는 아민 및 암이드류를 포함한다. 반응을 촉진하기 위한 촉진제로는 황산, 인산 및 초산이 선택된다.

여기서 각 성분별로 사용 가능한 양은 전체 조성물의 중량을 기준으로 불화물염은 0.1~50중량%, 바람직하게는 0.4~12중량%를 함유하며, 과황산염은 0.1~50중량%, 바람직하게는 2~15중량%를 함유하며, 계면활성제는 0.01~5중량%, 바람직하게는 0.02~3중량%를 함유하며, 억제제 성분은 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.1~3중량%를 함유하며, 촉진제 성분은 0.05~20중량%, 바람직하게는 1~10중량%를 함유하며, 그 잔부는 정제수로 채운다.

상기 불화물염의 양은 SiO_2 의 식각률과 밀접한 관계가 있는 것으로 불화물염 중 F^- 이온량에 따라 식각률은 비례한다. 즉 세정액으로서의 조성물로 사용되는 경우 불화물염의 함량은 저농도로, 그리고 식각액으로서 사용되는 경우에는 고농도로 사용하게 된다.

과황산염은 산화력 증진에 도움을 주는 것으로써, 피처리물의 제거 대상을 따라 증강하여 조성하게 되는 것으로, 그 양은 0.2~40중량%가 전형적인 범위이다. 또한 과산화수소는 액의 균일성을 유지하기는 어려운 점은 있으나, 유효한 과황산염의 대체물이다.

억제제 및 촉진제는 각 공정에 따라 첨가량을 조정하는 것으로 상기 각 조성량은 각 공정의 특성, 요구 조건, 경제성, 세정력, 식각률에 따라 조정된다. 또한 조성물의 표면 장력을 증진시키기 위하여 적정량의 계면활성제를 첨가하는 것도 바람직하다.

상기 계면활성제는 습윤 역할을 하는 것으로 Na^+ 및/또는 SO_4^{2-} 이온을 함유하는 그룹 및 불소계 계면활성제 그룹에서 1종 이상 선택할 수 있다.

또한 본 발명에 의한 조성물은 필요에 따라 정제수에 희석시켜 사용할 수 있다.

나아가 상기 불화물염과 과황산염을 혼합한 다음 고형분으로 운송, 보관할 수 있으며, 사용할 때 정제수에 용해시키고 계면활성제나 촉진제/억제제 등의 첨가제를 부가적으로 추가할 수 있다.

나아가 본 발명에 의한 조성물은 종래의 침지 작업에 사용시 수반되는 공기 또는 기계적 요동, 교반, 초음파 수단, 피처리물의 회전 등의 공정을 단축할 수 있다. 즉 사용하는 장치의 유형, 온도, 압력, 조성물의 배합비, 조성물의 농도, 유속, 요동, 초음파 사용, 기계적 교반, 침지 혹은 분무, 버블링 등의 적절한 조건을 선택적으로 사용함으로써 공정을 단축하면서 처리 방법의 변화 또한 가능케 한다.

상기 처리 방법의 변경 또한 본 발명의 기술적 사상의 범위내이다.

또한 본 발명에 의하면 불산 및 질산을 사용하지 않고 염을 사용함으로써 조성물의 수명을 연장시키고 폐수 처리시 용이하며, 반복 수행시에도 균일한 재현성을 얻을 수 있는 것이다.

<실시예>

하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위하여 제공된다.

실시예 1: 세정 및 식각 조성을 제조

하기표에 기재된 조성으로 SiO_2 처리용 세정 및 식각 조성을 제조하였다.

성분 조성물	산성 불화암모늄(g/l)	과황산염(g) 계면활성제 (g/l)
A	40	120
B	40	120
		5

*조성을 성분의 잔부는 정제수로 채운다.

실시예 2: 조성물간의 세정력 비교

상기 세정력 비교를 위하여 CRT의 각 단계별 패널을 다음과 같이 준비하였다. 모든 패널의 크기는 14"였다.

a. 내면 특연 도포전의 시편(패널)

b. 내면 특연 도포 불량으로 재생을 위한 패널

c. 형광막 불량으로 재생을 필요로 하는 패널

d. 외면 코팅후의 패널

실시예 1의 조성물을 수두압 5m, 노즐 직경 20mm로 하였고 세정면과 노즐 끝부분을 20cm 거리를 두고 세정하였다. 시편과 조성물에 따른 세정력의 확인은 시편의 전면에 물이 고루 묻을 때까지 걸리는 시간을 시험하고 그 결과를 하기에 나타내었다.

시편	조성물	처리시간(초)	처리 온도(°C)	처리 결과
a	A	8	25	친수성
a	B	6	25	친수성
a	10% HF	10	25	친수성
b	A	10	25	친수성
b	B	8	25	친수성
b	10% HF	12	25	친수성
c	A	25	25	친수성
c	B	20	25	친수성
d	20% HF	30	25	친수성
d	B	10	25	친수성
e	15% NH ₄ HF ₂	15	25	친수성

상기 결과에서 보듯이 기존의 세정 조성물에 비하여 본 발명의 조성물의 세정 속도가 빠름을 알 수 있다. 나아가 계면활성제를 함유한 B조성이 피처리물로의 습윤 및 침투 작용이 강화되어 더 빠르게 처리되므로 계면활성제를 첨가한 조성물로 처리함이 바람직함을 알 수 있다.

실시예 3:광택도 및 친수성 비교

실시예 2의 시편 d. 외면 코팅 불량으로 재생하기 위한 패널(Size 15인치, 공업용)을 기존의 세륨 옥사이드에 의해 연마하고 또 한편으로는 조성물 B로 세정처리하였다. CeO₂로 연마시는 4kg/cm²의 연마 압력으로 처리하였다.

본 발명의 조성물 B의 세정 처리는 형겼에 묻혀 손으로 문질렀다(압력: 0.5kg/cm² 이하). 정규품과의 광택도와 친수성 비교 결과를 하기표에 나타내었다.

구분	광택도	친수성/소수성 확인
정규품	97.25%	전면 소수성
CeO ₂ 연마	96.4%	전면 소수성
조성물 B	97.25%	전면 친수성

상기표에서 보듯이, 광택도가 정규품과 동일하게 우수하였으며, 정규품도 처리 표면에는 파티클이나 유기 물질 등의 이물질이 남아 소수성으로 보여지는 반면에, 본 발명의 조성물에 의한 세정 처리시는 완벽하게 수막을 형성함으로써 유익 형성에 따른 박리 현상이 배제될 수 있을 것이다.

또한 CeO₂로 연마한 면은 스크래치 현상으로 스파클링 불량의 원인이 되고 있으나, 본 발명의 경우에는 스크래치 현상을 없앨 수 있다.

실시예 4:무게 감량 비교

기존에 사용하는 12% 불산 용액과 본 발명에 의한 조성물을 비이커에 200ml씩 장입하고 버블링하면서 CRT 크기가 50mm×50mm×10mm인 시편을 10분씩 침적하였다. 이때 처리 온도는 25°C였다. 각 조성물의 식각에 의한 무게 감량을 측정하고 하기표에 기재하였다.

구분	12% HF	조성물 A
중량(g)	처리전	36.78
	처리후	35.78
무게감량(%)	2.72	0.39
F ⁻ 이온량(ppm)	55.000	26.000

상기표에서 알 수 있듯이 불소 이온 함량에 따라 SiO₂의 식각률은 거의 비례한다. 단, 불소 이온이 자연산 형태로 존재하는 불산 수용액의 경우에는 과도한 식각을 나타내며, 무게 감량분만큼의 SiO₂는 불소 이온을 함유하는 규불화물로 전환되어 세정액의 균일성을 본 발명에 의한 세정 액보다 빨리 상실하게 된다.

실시예 5-1(비교예)

<LCD의 친수성 및 그 처리시간 확인>

크기가 50mm×50mm×0.7mm인 LCD의 처리되지 않은 유리 시편을 준비하였다. 상기 시편을 종래 기술에 있어서의 SiO₂ 세정 처방액 중의 하나인 DNF(HF:H₂O=1:100) 조성액과 실시예 1의 조성물 B를 물과 1:50의 비로 희석하여 제조한 본 발명의 조성액을 25°C에서 각각 침적한 다음 깨내어 친수성 여부 및 그 처리시간을 확인하였다.

조성물	DHF	DHF	조성물B:물(1:50)
조성물중 불소 이온 농도(ppm)	475	475	532

침적 시간(sec)	30	40	20
친수성 확인	소수성	친수성	친수성

상기표에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 세정 조성물이 종래의 처방액인 DHF에 비하여 우수함을 알 수 있다.

실시예 5-2

<LCD기판상의 SiNx 및 Al-Nb 박막의 처리 시험>

LCD 기판상에 SiNx 및 Al-Nb의 박막이 3000 \AA , 2500 \AA 의 두께로 적층된 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 의 시편을 준비하였다.

종래 기술에 있어서의 SiNx 및 Al-Nb의 식각 처방액인 BOE(40% NH_4F : 50% $\text{HF}=20:1$)용액과 Al 식각액($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}=65:5:5:25$) 및 본 발명에 의한 조성액 A,B에 각각의 시편을 일정 시간 침지하였다. 그 결과를 하기표에 나타내었다.

식각 대상막	조성물	처리온도(°C)	처리시간(sec)
SiNx	A	25	120
	B	25	90
	BOE	25	180
Al-Nb	A	25	300
	B	25	240
	Al 식각액	25	300

상기 결과에서 보듯이, 본 발명에 의한 식각액의 처리 시간이 짧을 뿐만 아니라 특히 조성물 B로 처리한 것은 기판 전면에 걸쳐 균일성(uniformity)이 우수하였다.

실시예 5-3

<LCD 기판상의 ITO(Indium Tin Oxide) 박막의 처리 실험>

LCD 기판상에 ITO 박막이 400 \AA 의 두께로 적층된 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 의 시편을 준비하였다. 종래 기술에 있어서의 ITO의 식각액으로는 왕수계($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 염화제2철 염산계($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$), HBr 또는 HCl 의 3종류가 있다.

종래 기술중 ITO의 식각 처방인 왕수($\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 18.5 : 4.5 : 77$)와 본 발명에 의한 조성물 A,B로 각각의 시편을 일정시간 분무하였다.

그 결과를 하기표에 나타내었다.

조성물	처리온도(°C)	처리시간(sec)	비고
A	35	180	Hume 발생 없음
B	35	120	"
왕수	35	120	Cl_2 및 NO_x 발생

상기 결과와 같이, 종래 기술에 있어서의 조성과 전혀 다른 본 발명에 의한 조성물에서 Hume이 발생하지 않고 ITO 박막이 제거되었다.

특히 조성물 B로 처리한 것은 기판 전면에 걸쳐 균일성이 우수하였다. 왕수 식각액은 조성물 특성상 조성 변동이 심하여 재현성(reproductivity)이 낮음을 알 수 있다.

실시예 6: 석영 설비상에서의 무게 감량 및 친수성 측정

크기가 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 인 웨이퍼 처리용 관형 석영 시편을 준비하고 본 발명의 조성물 A 및 15% 불산에 10분씩 침적하여 무게 감량 및 친수성 상태를 조사하고 목시 검사로 파티클의 여부를 검사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

세정 조성물	처리시간(min)	처리온도(°C)	무게감량(%)	친수성 확인	파티클목시검사
15% HF	10	25	0.12	친수성	OK
조성물 A	10	25	0.02	친수성	OK

상기표에서 알 수 있듯이, 본 발명의 조성물은 무게감량이 현저하게 적은 반면, 기존 세정액인 불산은 과도하게 식각됨을 알 수 있다. 즉 본 발명에 의한 조성물은 석영 모재의 과도한 식각은 피하면서 석영 설비의 제조 공정 및 사용 공정에서 석영 설비 표면에 부착한 오염물을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. 또한 무게가 1/6감량되어, 설비의 마모가 늦어지므로 내구성이 증진됨을 알 수 있다.

발명의 효과

상기한 바에 따르면, 불화물염과 과황산염을 이용한 조성물을 사용하는 경우, 기판상의 세정시 균일한 재현성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 미세 식각에 의해 식각될 부분만을 현저히 제거가능하므로 표면 조도를 개선시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판상의 SiO_2 표면을 세정 및 식각함에 있어서,

a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.1~50중량%.

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 과황산염 0.1~50중량%에

임의 성분으로서 계면활성제, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로 부터 1종 이상을 첨가하여 이루어지며,

계면활성제가 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 0.01~5중량%.

억제제 성분은 0.01~10중량% 그리고 촉진제 성분은 0.5~20중량%를 첨가함을 포함하는, 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판용 세정 및 식각 조성물

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.4~12중량%.

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 과황산염 6~18중량% 및

임의 성분으로서 계면활성제, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로 부터 1종 이상을 함유하여 이루어지며,

계면활성제가 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 0.02~3중량%,

억제제 성분은 0.1~3중량% 그리고 촉진제 성분은 1~10중량%를 첨가함을 포함하는 조성물

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 불화물염은 산성불화암모늄(NH_4HF_2), 불화암모늄(NH_4F), 불화나트륨(NaF), 산성불화칼륨(KHF_2), 산성불화나트륨(NaHF_2), 불화바륨(BaF_2), 불화칼륨(KF) 및 봉불화암모늄(NH_4BF_4)로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 과황산염은 과황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 및 과황산칼륨($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 억제제는 아민 및 아미드로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 촉진제는 황산, 인산 및 아세트산으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물